

Teilkonjugierte Polymere mit Spirozentren und ihre Verwendung als Elektrolumineszenzmaterialien

Publication number: JP2000504774 (T)

Publication date: 2000-04-18

Inventor(s):

Applicant(s):

Classification:

- **international:** **C08G61/02; C09K11/06; C08G61/00; C09K11/06;** (IPC1-7): C08L65/00; C08G61/02; C09K11/06; H05B33/14; H05B33/22

- **European:** C08G61/02; C09K11/06

Application number: JP19970529743T 19970207

Priority number(s): DE19961006511 19960222; WO1997EP00551 19970207

Also published as:

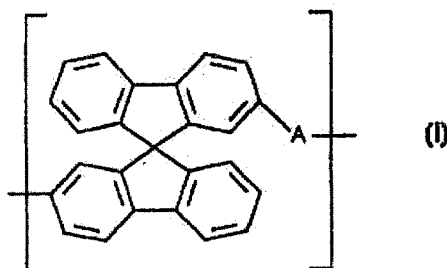
JP3948532 (B2)
DE19606511 (A1)
US6361884 (B1)
EP0882082 (A1)
EP0882082 (B1)

more >>

Abstract not available for JP 2000504774 (T)

Abstract of corresponding document: **DE 19606511 (A1)**

A partly conjugated polymer contains repetitive units of formula (I) in which A is the same or different with zero to eight identical or different arylene and/or heteroarylene and/or vinylene and/or acetylene groups which, like the spiro-bifluorene structure, may be substituted. Polymers with repetitive units of formula (I) are suitable, for example, as electroluminescent materials. They are distinguished by high emission colour uniformity, good film-forming properties and high solubility.



Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2000-504774

(P2000-504774A)

(43) 公表日 平成12年4月18日 (2000.4.18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	P I	ターミナル* (参考)
C 0 8 G 61/02		C 0 8 G 61/02	
C 0 9 K 11/06	6 8 0	C 0 9 K 11/06	6 8 0
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B
33/22		33/22	B
			D

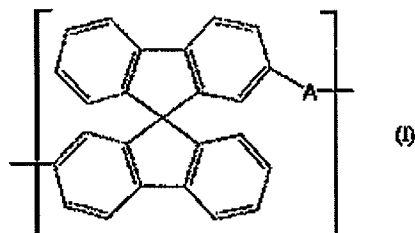
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 24 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平9-529743	(71) 出願人	ヘキスト・リサーチ・アンド・テクノロジー・ドイチュラント・ゲーエムベーハー・ウント・コンパニー・カーゲー
(86) (22) 出願日	平成9年2月7日 (1997.2.7)		ドイツ連邦共和国デー—65926 フランクフルト・アム・マイン (番地なし)
(85) 翻訳文提出日	平成10年8月21日 (1998.8.21)	(72) 発明者	クロイダー, ヴィリ
(86) 国際出願番号	PCT/EP97/00551		ドイツ連邦共和国デー—55126 マインツ, ゼルトリウスリング 13
(87) 国際公開番号	WO97/31048	(72) 発明者	シュプライツァー, フーベルト
(87) 国際公開日	平成9年8月28日 (1997.8.28)		ドイツ連邦共和国デー—65926 フランクフルト・アム・マイン, インゼルベルクシュトラッセ 10
(31) 優先権主張番号	1 9 6 0 6 5 1 1 . 9	(74) 代理人	弁理士 社本 一夫 (外5名)
(32) 優先日	平成8年2月22日 (1996.2.22)		
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		
(81) 指定国	EP (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), CN, JP, KR, US		

(54) 【発明の名称】 スピロ中心を有する部分共役結合ポリマー及びエレクトロルミネセンス材料としてのその使用

(57) 【要約】

式 (1) :

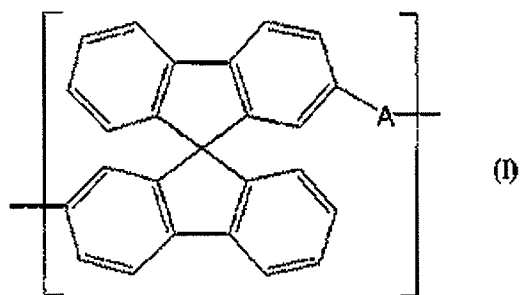


(式中、記号は以下の意味を有する：Aは、同一または異なり、各々0～8個の同一または異なるアリーレン及び／またはヘテロアリーレン及び／またはビニレン及び／またはアセチレン基であり、これらはスピロビフルオレンフレーム構造と同様に、置換または非置換であってもよい) の繰り返し単位を含む部分共役ポリマー。式

(1) の繰り返し単位を含むポリマーは、例えば、エレクトロルミネセンス材料として好適である。これらは、中でも、発光の色純度、良好なフィルム形成能及び高い溶解性を示す。

【特許請求の範囲】

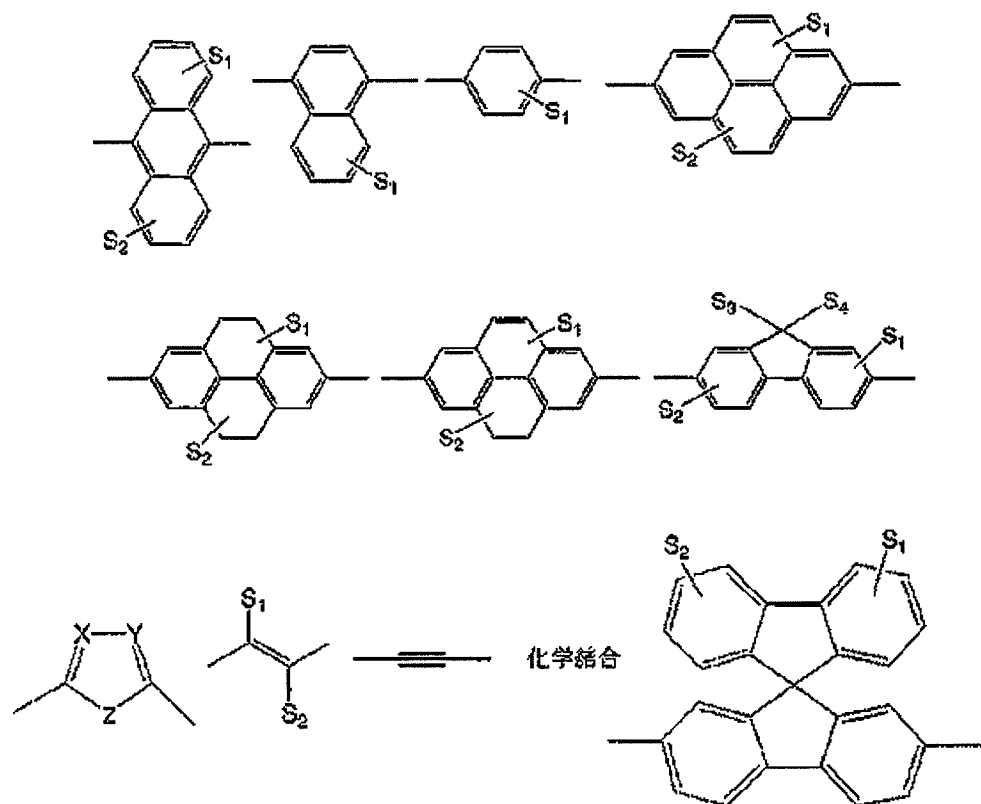
1. 式 (I) :



(式中、記号は以下の意味を有する：

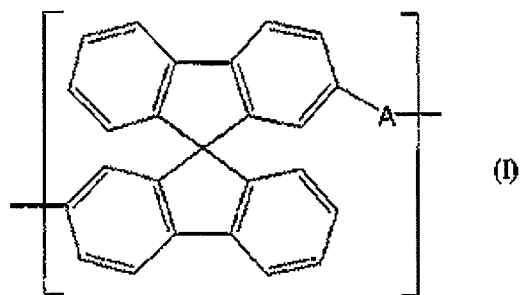
Aは、同一または異なり、各々0～8個の同一または異なるアリーレン及び／またはヘテロアリーレン及び／またはビニレン及び／またはアセチレン基であり、これらはスピロビフルオレンフレーム構造と同様に、置換または非置換であってもよい) の繰り返し単位を含む部分共役ポリマー。

2. 式 (I) の基Aが以下の分子構成ブロック：



【特許請求の範囲】

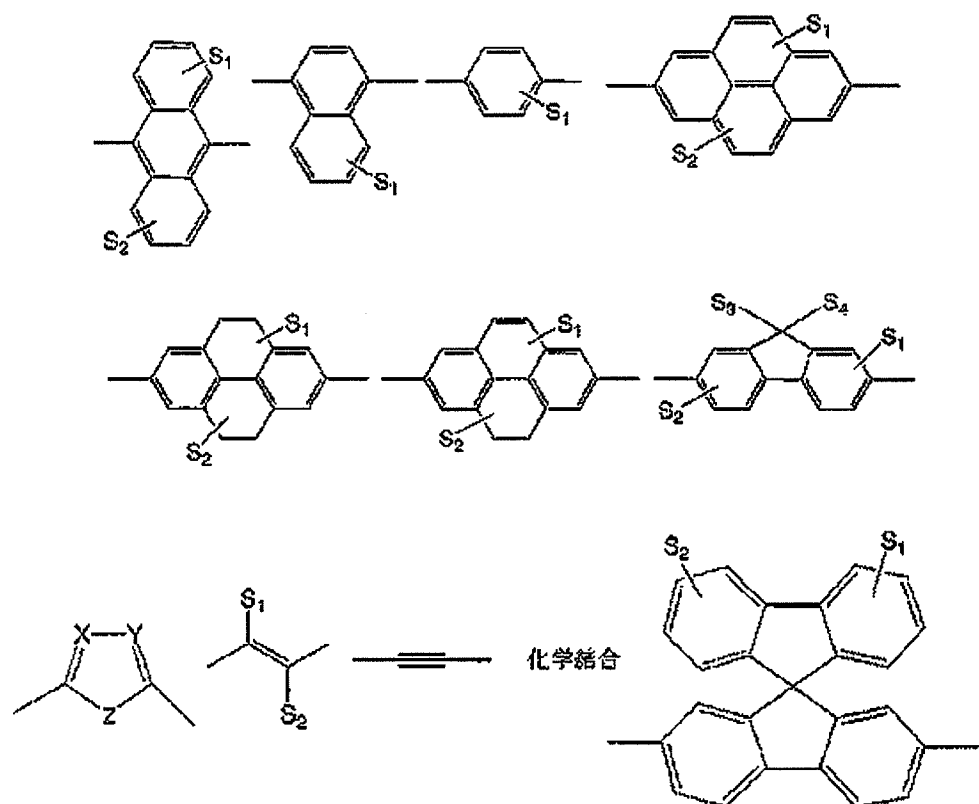
1. 式 (I) :



(式中、記号は以下の意味を有する：

Aは、同一または異なり、各々0～8個の同一または異なるアリーレン及び／またはヘテロアリーレン及び／またはビニレン及び／またはアセチレン基であり、これらはスピロビフルオレンフレーム構造と同様に、置換または非置換であってもよい)の繰り返し単位を含む部分共役ポリマー。

2. 式 (I) の基Aが以下の分子構成ブロック：



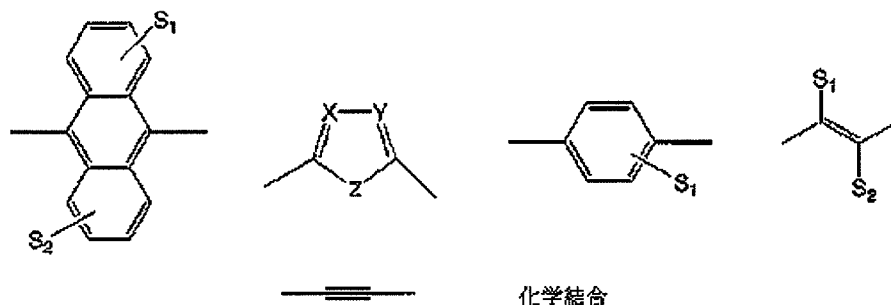
(式中、記号は、以下の意味を有する；

X、Yは同一または異なり、 CS_1 、Nであり；

Zは、同一または異なり、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NS}_1-$ 、 $-\text{CS}_1\text{S}_2-$ 、 $-\text{CS}_1=\text{CS}_1-$ 、 $-\text{CS}_1=\text{N}-$ であり；

S_1 、 S_2 、 S_3 及び S_4 は同一または異なり、Hまたは、1～22個の炭素原子を有する直鎖、環状若しくは分岐アルキル、アルコキシまたはエステル基、2～20個の炭素原子を有するアリール及び／またはアリールオキシ基（ここで、芳香族は、置換基として $\text{C}_1\sim\text{C}_{22}$ -アルキル、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{22}$ -アルコキシ、Br、Cl、F、CN、 CO_2R 、 SO_3R 及び／または $\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2$ を有し得る）、Br、Cl、F、CN、 CO_2R 、 SO_3R 、 $\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2$ 及び CF_3 であり；ここで、RはHまたは、1～22個の炭素原子を有する直鎖若しくは分岐アルキル基であるか、または単一帯電カチオンである）である請求項1に記載のポリマー。

3. 式(I)の基Aが以下の意味：

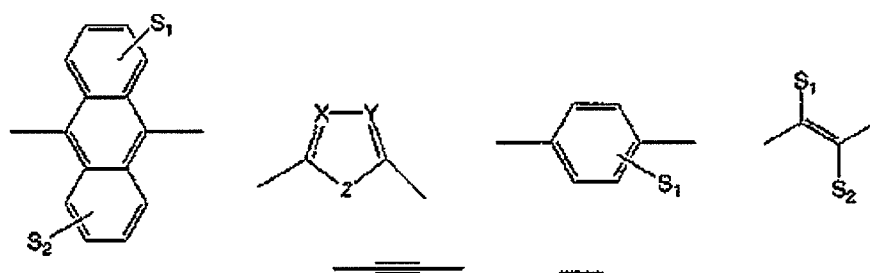


(式中、記号は以下の意味を有する；

X、Yは同一または異なり、 CS_1 、Nであり；

Zは同一または異なり、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NS}_1-$ 、 $-\text{CS}_1\text{S}_2-$ 、 $-\text{CS}_1=\text{CS}_1-$ 、 $-\text{CS}_1=\text{N}-$ であり；

S_1 及び S_2 は、同一または異なり、Hまたは、1～22個の炭素原子を有する直鎖、環状若しくは分岐アルキル、アルコキシまたはエステル基、2～20個の炭素原子を有するアリール及び／またはアリールオキシ基（ここで、芳香族は、置換基として $\text{C}_1\sim\text{C}_{22}$ -アルキル、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{22}$ -アルコキシ、Br、Cl、F、CN、 CO_2R 、 SO_3R 及び／または $\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2$ を有し得る）、Br、Cl、F、CN、 CO_2R 、 SO_3R 、 $\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2$ 及び



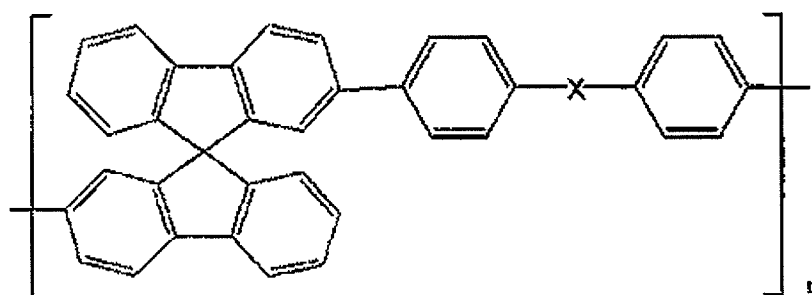
(式中、 S_1 及び S_2 は上記定義通りであり、Hであってもよく；

X 、 Y は同一または異なり、 CS_1 、 N であり；

Z は同一または異なり、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NS_1-$ 、 $-CS_1S_2-$ 、 $-CS_1=CS_1-$ 、 $-CS_1=N-$ である

) を有するポリマーが特に好ましい。

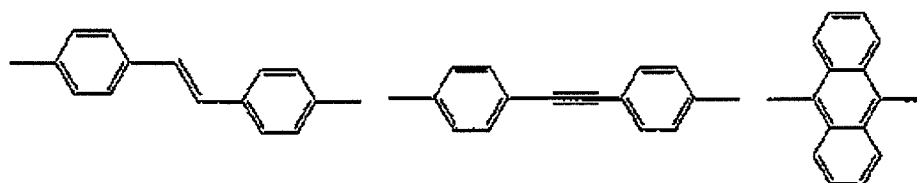
以下の構造：



(式中、 X は以下の意味を有する：



化学結合

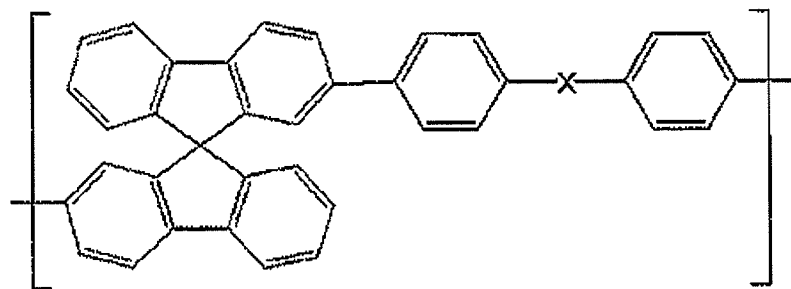


及び S_1 、 S_2 は上記定義通りであり、Hであってもよく；

n は 2 ~ 1000 の自然数である) を有するポリマーが特に非常に好ましい。

び CF_3 であり：ここで、RはHまたは、1～22個の炭素原子を有する直鎖若しくは分岐アルキル基であるか、または単一帯電カチオンである）を有する請求項1及び／または2に記載のポリマー。

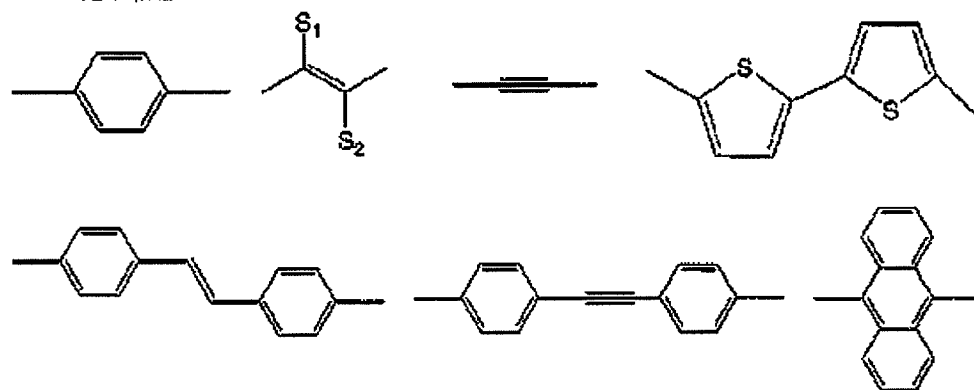
4. 以下の構造：



(式中、記号は以下の意味を有する：

Xは

化学結合



であり：

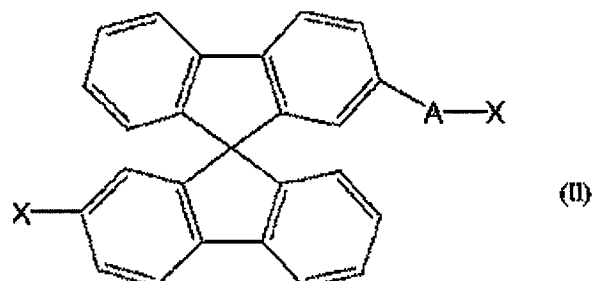
及び S_1 、 S_2 は、同一または異なり、Hまたは、1～22個の炭素原子を有する直鎖、環状若しくは分岐アルキル、アルコキシまたはエステル基、2～20個の炭素原子を有するアリール及び／またはアリールオキシ基（ここで、芳香族は、置換基として $\text{C}_6\sim\text{C}_{22}$ -アルキル、 $\text{C}_6\sim\text{C}_{22}$ -アルコキシ、Br、Cl、F、CN、 CO_2R 、 SO_3R 及び／または $\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2$ を有し得る）、Br、Cl、F、CN、 CO_2R 、 SO_3R 、 $\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2$ 及び CF_3 であり：ここで、RはHまたは、1～22個の炭素原子を有する直鎖若しくは分岐アルキル基であるか、または単一帯電カチオンであり；

nは2～1000の自然数である）を有する請求項1～3の1項以上に記載のポリマ

一。

5. コポリマーである請求項1～4の1項以上に記載のポリマー。

6. 式 (II) :



(式中、Xは、Cl、Br、Iであり、他の記号は、式(I)に関して請求項1～5に記載の通りの意味である)の1種以上の化合物を、30～150℃の温度で、 Ni^0 触媒の存在下、不活性有機溶媒中で重合することを含む請求項1～5の1項以上に記載のポリマーの製造法。

7. エレクトロルミネセンス材料としての請求項1～5の1項以上に記載のポリマーの使用。

8. 請求項1～5の1項以上に記載のポリマーを含むエレクトロルミネセンス材料。

9. 請求項1～5の1項以上に記載のポリマーをフィルム状で基体に適用することを含むエレクトロルミネセンス材料の製造法。

10. 活性層の少なくとも1層が、エレクトロルミネセンス材料として請求項1～5の1項以上に記載のポリマーを含む、1つ以上の活性層を含むエレクトロルミネセンスデバイス。

【発明の詳細な説明】

スピロ中心を有する部分共役結合ポリマー及びエレクトロルミネセンス材料
としてのその使用

多くの用途、主にディスプレイ素子、VDU技術及び光技術の分野では、大面積ソリッドステート光源に対する多くの工業的需要がある。これらの光源由来の要求は現在のところ、どんな現行技術をもっても十分満足のいくように満たされることはできない。

慣用の表示及び光素子(lighting elements)、例えば、白熱ランプ、ガス充填ランプ及び非自己発光液晶表示素子(non-self-illuminating liquid crystal display element)の代替物として、かなり長期にわたりエレクトロルミネセンス(EL)材料及びデバイス、例えば、発光ダイオード(LED)が用いられてきた。

DE-A第25 45 784号(US-A第3,995,299号に対応)は、好適な電荷移動度及び低いイオン化ポテンシャルを有するアモルファスまたは主にアモルファスポリマー材料の層を含む放射源(radiation source)、強電子供与体、強電子受容体及び好ましくは1種の発光添加剤(luminescent additive)を有するエレクトロルミネセンス装置について記載しており：そこからの励起放射のために層の厚さを電流が通過し得る電氣的結合を提供している。

共役ポリマー、例えば、ポリ(p-フェニレン-ビニレン)(例えば、WO-A 第90/13 148号参照)及び非共役ポリマー(例えば、I.Sokolikら, J. Appl. Phys. 199 3, 74, 3584参照)のいずれのポリマー材料が従来使用されてきた。共役材料は通常、より高度な電荷キャリア移動度という有利性を有するので、効率がより高く、操作電圧がより低い。さらに、後者のポリマー(非共役ポリマー)の熱安定性は全く満足のゆくものではない。この種のポリマーは、低い色純度(color purity)と等価な広範な発光帯をも導く。

ポリマーベースのデバイスの他に、低分子量有機化合物をベースとするエレクトロルミネセンスデバイスも長い間公知であった。EP-A第0 676 461号は、エ

レクトロルミネセンス材料としてスピロ化合物を含むそのようなデバイスについて記載している。

これらの材料を使用して優れた結果が得られてはいるものの、このような化合物の特性プロフィールはまだかなり改良し得る。

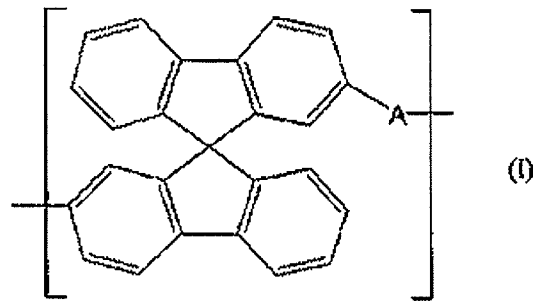
さらに、エレクトロルミネセンス材料、特にポリマーベースのエレクトロルミネセンス材料の開発は、決して研究し尽くされたとは見なされ得ていないので、光及び表示デバイスの製造業者らは、このようなデバイス用の広範なエレクトロルミネセンス材料に興味を抱いている。

このことは、中でも、デバイスの追加の構成成分とエレクトロルミネセンス材料との相互作用のみが、エレクトロルミネセンス材料の品質についての結論を引き出すということに起因する。

従って、本発明の目的は、光またはディスプレイデバイスで使用する際に、これらのデバイスの特性プロフィールを改良し得る新規なエレクトロルミネセンス材料を提供することである。

意外にも、スピロ中心を有する特定の部分共役ポリマーは、エレクトロルミネセンス材料として特に好適であり且つ、特に、優れた加工性を有することが知見された。

従って、本発明は、式(I)：



(式中、記号は以下の意味を有する：

Aは、同一または異なり、各々0～8個の同一または異なるアリーレン及び／またはヘテロアリーレン及び／またはビニレン及び／またはアセチレン基であ

り、これらはスピロビフルオレンフレーム構造と同様に、置換または非置換であってもよい)の繰り返し単位を含む部分共役ポリマーを提供する。

本発明のポリマーは、好ましくは、2～1000、特に好ましくは2～100、特に

2~40の式(I)の繰り返し単位を含む。

本発明のポリマーは、式(I)の繰り返し単位からなるのが好ましい。

ホモポリマーが好ましいが、コポリマー、即ち、個々の繰り返し単位中の基Aが異なる意味を有するかまたはスピロビフルオレンフレーム構造が異なって置換されているポリマーも同様に好ましい。このようなコポリマーは、2~5種の異なるモノマー、特に好ましくは2または3種のモノマーを含む。

式(I)の構造単位の他にさらなる構造単位を有するようなコポリマーは、式(I)の構造部材を少なくとも50重量%含むのが好ましい。

アリーレンまたはヘテロアリーレン単位は、通常、2~20個の炭素原子を有する芳香族系である。

好ましい置換基としては、炭素原子1~22個を有する直鎖、環状若しくは分岐アルキル、アルコキシまたはエステル基、好ましくは炭素原子2~20個を有するアリール及び/またはアリールオキシ基、好ましくはフェニル及び/またはフェニルオキシ基(ここで、芳香族は、置換基として $C_6 \sim C_{22}$ -アルキル、 $C_6 \sim C_{22}$ -アルコキシ、Br、Cl、F、CN、 CO_2R 、 SO_3R 及び/または $P(O)(OR)_2$ を有し得る)、Br、Cl、F、CN、 CO_2R 、 SO_3R 、 $P(O)(OR)_2$ 及び CF_3 が挙げられる。ここで、RはHまたは、1~22個の炭素原子を有する直鎖若しくは分岐アルキルであるか、または、単一帯電カチオン、好ましくはアルカリ金属(Na若しくはK)、若しくはテトラアルキルアンモニウム基(例えば、N(ブチル)₄)である。

基A中のアリール及びヘテロアリール基は、好ましくは0、1または2個の置換基を有する。スピロビフルオレンの個々の6員環は、好ましくは0または1個の置換基を有する。

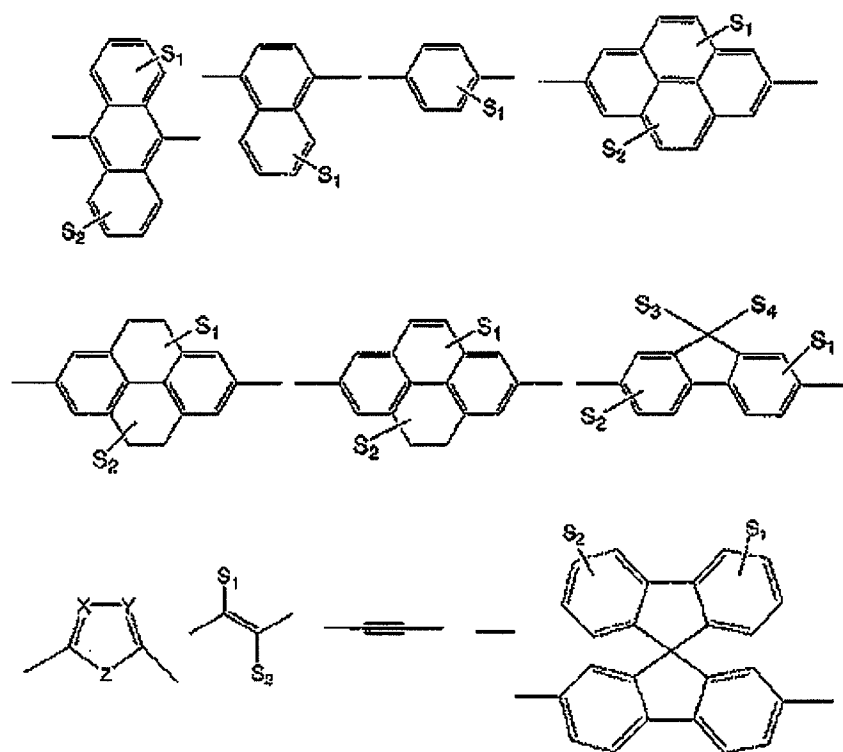
基Aは、好ましくは、1~6個、特に好ましくは2~4個の上記の基からなる。

本発明のポリマーは、特に、高い色純度の発光、良好なフィルム形成能及び30

~300℃の沸点を有する少なくとも1種の有機溶媒中で良好な溶解性を示す。

本発明の目的のポリマーは、そのエレクトロルミネセンススペクトルが、さらなる繰り返し単位を追加した際に、本質的に変化しないままである化合物である。

式(I)の基Aが以下の分子構成ブロック：



(式中、 S_1 、 S_2 、 S_3 及び S_4 は同一または異なり、Hまたは上記の好ましい置換基であり；

X、Yは、同一または異なり、 CS_1 、Nであり；

Zは、同一または異なり、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NS_1-$ 、 $-CS_1S_2-$ 、 $-CS_1=CS_2-$ 、 $-CS_2=N-$ であり；ここで S_1 、 S_2 はHまたは上記の好ましい置換基である)を含むポリマーが好ましい。

式(I)の基Aが以下の意味：

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): 6.65 (d, $J=7.8$ Hz, 2H, H-8,8'); 6.87 (d, $J=1.9$ Hz, 2H, H-1,1'); 7.15 (dt, $J=7.7, 1.1$ Hz, 2H, H-7,7'); 7.35 (dt, $J=7.6, 1.2$ Hz, 2H, H-6,6'); 7.55 (dd, $J=8.2, 1.9$ Hz, 2H, H-3,3'); 7.75 (d, $J=7.9$ Hz, 2H, H-5,5'); 7.90 (d, $J=7.7$, 2H, H-4,4').

実施例2 4,4'-スチルベンニボロン酸の合成

20.0 g の4,4'-ジブロモスチルベン (59.2 mmol) から製造したグリニヤール試薬を、THF中、アルゴン下、16.0 g のトリメチル硼酸塩 (154 mmol) のTHF中溶液に -78°C で滴下添加した。反応混合物を攪拌しながら一晩で室温にまで放置し、次いで約水100 g 及び H_2SO_4 5ml 上に注いだ。混合物を CHCl_3 と共に数回振盪し、混合した有機層を Na_2SO_4 で乾燥させ、蒸発させた。粗な生成物をエタノール/ H_2O から再結晶させ得る。収率: 60~70%。

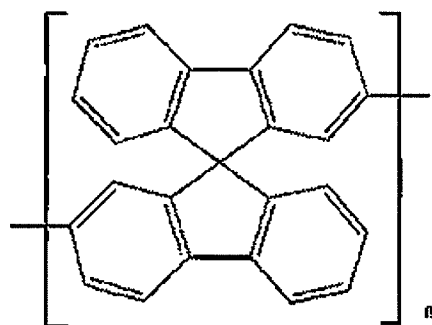
融点は、含水のため非常に広範囲にわたった。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , ppm): 7.12 (s, 2H, H-ビニル); 7.38 (d, 4H, H-フェニル); 8.03 (d, 4H, H-フェニル)。

4,4'-トランニボロン酸及び4,4'-ビフェニルニボロン酸も、上記方法と同様の方法によって製造し得る。後者の化合物は、Lancaster Synthesis GmbH, Muhlheim, Germanyより市販されている。

B 重合

実施例3 ポリ-2,2'-(9,9'-スピロビフルオレン)イレン(ポリマー1)を得るためのヤマモト法を使用する $\text{Ni}(0)$ による2,2'-ジブロモ-9,9'-スピロビフルオレンの重合



このようなポリマーは、青いエレクトロルミネセンスを達成するのに特に好適である。

本発明のポリマーは、有機合成の標準的方法、例えば、Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart または J. March の Advanced Organic Chemistry, 第4版, John Wiley & Sons, New York 1992 に本質的に記載されているものとして文献公知の方法により製造し得る。

本製造法は、公知であり且つ記載の反応に好適な反応条件下で実施する。本質的に公知であり、より特定の明細書中で記載されない変形も使用可能である。

本発明のポリマーの製造に使用する出発化合物は、通常、9,9'-スピロビフルオレン中心を有し、その2,2'-位置に重合反応を可能にする置換基を有し、所望により他の位置に本反応を干渉しないさらなる置換基を有し得るモノマーである。

これらのモノマーの製造法は、上記文献に記載されている9,9'-スピロビフルオレンの合成をベースとし、通常、慣習的で、当業者に難なく実施し得る基本的な分子のさらなる置換反応をベースとするのが好ましい。

より好ましくはないが、通常可能である方法として、好適に置換された前駆体から出発して、既に好適に官能化されているスピロビフルオレン誘導体を作る方法がある。

9,9'-スピロビフルオレンの官能化については、例えば、J.H.Weisburger, E.K.Weisburger, F.E.Ray の J. Am. Chem. Soc. 1959, 72, 4253; F.K.Sutcliffe, H.M.Shahidi, D.Paterson, J. Soc. Dyers Colour 1978, 94, 306; 及び G.Haas, V.Prelog, Helv. Chim. Acta 1969, 52, 1202 に記載されている。これらに記載されている求電子性芳香族置換反応は、好適に選択された条件及び化学量論下で、2,2'-二官能化スピロビフルオレン誘導体（例えば、2,2'-ジハロ-9,9'-スピロビフルオレン、2,2'-ジアセチル-9,9'-スピロビフルオレン、2,2'-ジホルミル-9,9'-スピロビフルオレン、2,2'-ジニトロ-9,9'-スピロビフルオレン）の合成を導く。次いで、これらは、当業者に公知の方法によりさらなる誘導体に転化し得る【例えば、ハロゲンからシアノ(594頁)、ニトロからアミノ(1103頁)、アセチルからカル

ボキシ(1065頁)及びさらにカルボン酸クロリド(388頁)(これらの参照頁は、J.M arch、Advanced Organic Chemistry,第3版,John Wiley & Sons, New Yorkを指す)。次いで、続く反応により、例えば、7,7'及び4,4'位置におけるさらなる置換を実施し得る。

基Aの合成に関しては、例えば、1,4-フェニレン基を含む化合物に関しては、DE-A第23 44 732号、同第24 50 088号、同第24 29 093号、同第25 02 904号、同第26 36 684号、同第27 01 591号及び同第27 52 975号；ピリミジン-2,5-ジイル基を含む化合物に関しては、DE-A第26 41 724号；ピリジン-2,5ジイル基を含む化合物に関しては、DE-A第40 26 223号及びEP-A第0 391 203号；ピリダジン-3,6-ジイル基を含む化合物に関しては、DE-A第32 31 462号；N.Miyaura,T.Yanagi及びA.Suzuki,Synthetic Communication,1981,11,513;DE-C第39 30 663号；M.J.Sh arp,W.Cheng,V.Snieckus, Tetrahedron Letters 1987,28,5093；G.W.Gray,J.Che m.Soc.Perkin.Trans II 1989,2041及びMol.Cryst.Liq.Cryst.1989,172,165；Mol .Cryst.Liq.Cryst.1991,204,43及び91；EP-A第0 449 015号；WO第89/12039号；W O第89/03821号；芳香族及びヘテロ芳香族の直接結合に関してはEP-A第0 354 434号を参照されたい。

二置換ピリジン、二置換ピラジン、二置換ピリミジン及び二置換ピリダジンの合成については、例えば、A.Weissberger及びE. C.Taylor (編者)による"The C hemistry of Heterocyclic Compounds"の好適な巻に記載されている。

上記モノマーから出発して、本発明のポリマーを与える重合は種々の方法により実施し得る。

例えば、9,9'-スピロビフルオレン誘導体は、酸化的（例えば、FeCl₃）を使用して、P.Kovacic,N.B.Jones,Chem.Ber.1987,87,357；M.Weda,T.Abe,H.Awano,Macro molecules 1992,25,5125)にまたは、電気化学的（例えば、N.Saito,T.Kanbara, T.Sato,T.Yamamoto,Polym.Bull.1993,30,285)に重合され得る。

同様に、本発明のポリマーは、2,2'-二官能化9,9'-スピロビフルオレン誘導体か

ら製造し得る。

ジハロ芳香族は、銅/トリフェニルホスフィン触媒（例えば、G.W.Ebert, R.D. Riecke, J. Org. Chem. 1988, 53, 4482）の存在下で重合し得る。

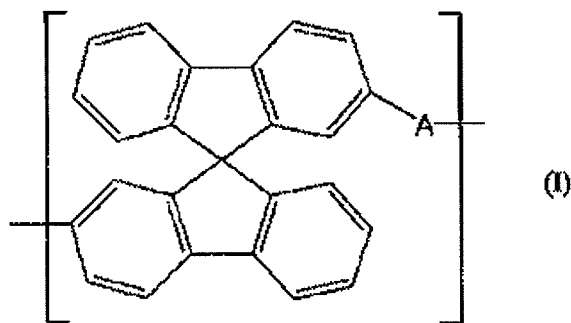
芳香族二ボロン酸(diboronic acid)及び芳香族ジハライドまたは混合芳香族ハロボロン酸(haloboronic acid)は、パラジウム触媒（例えば、M. Miyaura, T. Yanagi, A. Suzuki, Synth. Commun. 1981, 11, 513; R.B. Miller, S. Dugar, Organometallics 1984, 3, 1261）の存在下でカップリング反応により重合し得る。

例えば、J.K. Stille, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1986, 25, 508にも記載されているように、パラジウム触媒の存在下で、芳香族ジスチタナンを重合し得る。

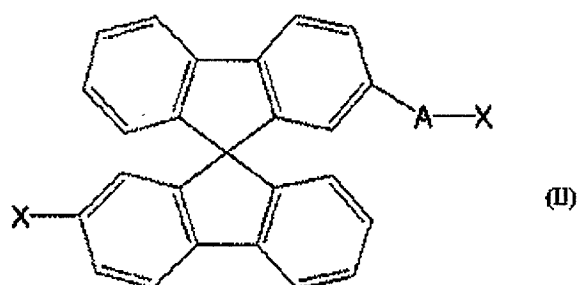
さらに、上記ジハロ化合物は、ジリシオまたはジグリニヤール化合物(digrignard)に転化され得、さらにこれをジハロ化合物と共に CuCl_2 （例えば、G. Wittig, G. Klar, Liebigs Ann. Chem. 1967, 704, 91; H.A. Staab, F. Bunney, Chem. Ber. 1967, 100, 293; T. Kaufmann, Angew. Chem. 1974, 86, 321-354）によりまたは不飽和1,4-ジハロ化合物の電子転移（例えば、S. K. Taylor, S. G. Bennett, K. J. Harz, L. K. Lashley, J. Org. Chem. 1981, 46, 2190）により重合し得る。

Ni^0 触媒の存在下、対応するジハロ化合物の重合による式(I)の繰り返し単位を含むポリマーの合成が好ましい。この重合方法は、M. KreyenschmidtらのMacromolecules 1995, 28, 4577に記載されている。

従って、本発明は、式(I)：



（式中、記号は、上記定義通りである）の繰り返し単位を含む部分共役ポリマーの製造法をも提供するものでもあり、該方法は、式(II)：



(式中、Xは、Cl、Br、Iであり、他の記号は、式(I)と同義である)の1種以上の化合物を、30~150℃の温度で、Ni⁰触媒の存在下、不活性有機溶媒中で重合することを含む。

好適な触媒は、還元剤、例えば、NiCl₂/Zn/PPh₃またはNiCl₂(PPh₃)₂/Znと組み合わせたNi⁰化合物、例えば、Ni(cod)₂(cod=1,5-シクロオクタジエン)、Ni(PPh₃)₄またはニッケル(II)塩である。

触媒は、通常ジハロ化合物をベースとして、0.1~20モル%の量で使用し、5~15モル%が好ましく、約10モル%が特に好ましい。

好適な溶媒は、弱い極性または極性の非プロトン性有機溶媒またはこれらの混合物である。エーテル類(例えば、THF及びジフェニルエーテル)、芳香族炭化水素類(例えば、トルエン)、ジアルキルアミド類(例えば、ジメチルホルムアミド及びジメチルアセトアミド)及びこれらの混合物が好ましい。

反応は、30~150℃の温度、好ましくは50~120℃の温度で通常実施する。反応時間は、通常1~7日である。

実際の操作(work-up)は、当業者に公知の慣用法により実施し得る。

しかしながら、本発明のポリマー合成は、2,2'-二官能化9,9'-スピロビフルオレン誘導体と、さらに好適に二官能化した化合物とを重合することによっても実施し得る。

従って、例えば、2,2'-ジブロモ-9,9'-スピロビフルオレンは、4,4'-ジフェニルビ

スボロン酸(bisboronic acid)と重合し得る。このようにして、重合段階と同時に種々の複素環単位を形成するために、例えば、二官能性ジカルボン酸ハライド

と二官能性カルボン酸ヒドラジドから、対応するジカルボン酸とヒドラジンサルフェート (B. Schulz, E. Leibnitz, *Acta Polymer* 1992, 43, 3431; JP-A第95/178990号) からまたはジカルボン酸ハライドとビステトラゾール (C. A. Abshire, C. S. Marvel, *Makromol. Chem.* 1961, 44, 388) から、オキサジアゾール単位を形成することも可能である。

コポリマーを製造するために、例えば、式 (I) の構造要素を含む異なる化合物を互いに重合させるか、または式 (I) の構造要素を含む1種以上の化合物と、オリゴビニレン、オリゴアセチレン、オリゴアリーレン、オリゴヘテロアリーレン、オリゴアリーレン-ビニレンまたはオリゴアリーレン-アセチレンからなる群から選択される1種以上のさらなる二官能性分子とを重合させることも可能である。

実際の操作は、当業者に公知の方法で実施され、例えば、D. Braun, H. Cherdron, W. Kern, *Praktikum der makromolekularen organischen Chemie*, 第3版, Hüthig Verlag, Heidelberg, 1979, p 87 ff または R. J. Young, P. A. Lovell,

Introduction to Polymers, Chapman & Hall, London 1991に記載されている。例えば、反応混合物を濾過し、水性酸で希釈し、抽出し、乾燥することにより粗生成物を得、溶媒を蒸発させ、再結晶によりさらに精製し得る。

末端臭素原子は、例えば、 LiAlH_4 (例えば、J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 第3版, John Wiley & Sons, p 510) を使用することにより還元的に除去し得る。

本発明のポリマーは、エレクトロルミネセンス材料として使用し得る。

従って、本発明は、エレクトロルミネセンス材料として式 (I) の繰り返し単位を含むポリマーの使用も提供する。

本発明の目的のためには、エレクトロルミネセンス材料は、エレクトロルミネセンスデバイスの活性層として使用し得る材料である。活性層とは、層が電界の適用時に発光し得るもの (発光層) か、及び/または正及び/または負の電荷の

注入及び/または移動を改良するもの (電荷注入層または電荷移動層) を意味す

る。

従って、本発明は、式(I)の繰り返し単位を含む1種以上のポリマーを含むエレクトロルミネセンス材料をも提供する。

本発明のエレクトロルミネセンス材料は、主成分として、即ち50重量%以上の量で、または添加剤のいずれかとして、本発明の1種以上のポリマーを通常含む。

エレクトロルミネセンス材料として使用するためには、本発明のポリマーは、溶液から、フィルムで基体に、当業者に公知の方法、例えば、キャスト、浸漬、プリントまたはスピンコーティングにより通常適用し得る。本方法は、通常、 $-20\sim+300^{\circ}\text{C}$ の温度範囲、好ましくは $10\sim100^{\circ}\text{C}$ 、特に好ましくは $15\sim50^{\circ}\text{C}$ で実施する。

従って、本発明は、さらに、式(I)の繰り返し単位を含むポリマーを、フィルムの形状で基体に適用することを含む、エレクトロルミネセンス材料を製造する方法を提供する。

本発明は、さらに、これらの活性層の少なくとも1つが本発明の1種以上のポリマーを含む、1つ以上の活性層を含むエレクトロルミネセンスデバイスを提供する。活性層は、例えば、発光層及び/または移動相及び/または電荷注入層であり得る。

そのようなエレクトロルミネセンスデバイスの一般構造は、US 第4,539,507号及びUS第5,151,629号に記載されている。ポリマー含有エレクトロルミネセンスデバイスについては、例えば、WO第90/13148号またはEP-A第0 443 861号に記載されている。

これらは通常、電極の少なくとも1つが透明である、カソードとアノードとの間にエレクトロルミネセント層を含む。さらに、1つ以上の電子注入層及び/または電子移動層は、エレクトロルミネセント層とカソードとの間に挿入され得及び/または1つ以上の正孔注入層及び/または正孔移動相は、エレクトロルミネセント層とアノードとの間に挿入され得る。カソード材料は、例えば、Ca、Mg、Al、

In、Mg/Agなどの金属または金属合金であるのが好ましい。アノードとしては、

透明基体（例えば、ガラスまたは透明ポリマー）上に、金属（例えば、Au）または金属導電性を有する他の材料、例えば、酸化物（例えば、ITO:酸化インジウム/酸化錫）を使用することもできる。

操作時、カソードをアノードに対して負のポテンシャルで設置し、カソードからの電子は、電子注入層/電子移動層または直接発光層に注入する。同時に、アノードからの正孔を正孔注入層/正孔移動相または発光層に直接注入する。

注入された電荷キャリアは、適用電圧の作用下、活性層を次々に通って前方へ移動する。これにより、電荷移動相と発光層との間の界面または、発光層内で電子/正孔対を導き、これらの対は、発光と再結合する。

発光の色は、発光層として使用する種々の材料により変動し得る。

エレクトロルミネセンスデバイスは、例えば、自己発光表示素子、例えば、コントロールランプ、英数字の表示、信号及び光電子カップラー等に使用する。

本発明は、例えば、本発明の技術的背景を説明するために、種々の文献を引用した。これらの文献は全て、本発明中、参照として含まれるものである。その優先権が本願により請求されているドイツ特許出願第196 065 11.9号及び本願の要約も、本発明中、参照として含まれ得る。

本発明は、以下の非限定的な実施例により説明されよう。

実施例

A モノマー合成

実施例 1 2,2'-ジブromo-9,9'-スピロビフルオレンの合成

50mlの CH_2Cl_2 中に溶解させた3.26gの9,9'-スピロビフルオレン(10.3mmol)を1.12mlの臭素(21.8mmol)及びスバチュラ先一杯の SnCl_2 と室温で混合した。混合物を反応が完了するまで(約8時間)還流した。冷却後、実質的に脱色した反応溶液を Na_2SO_3 及び NaHCO_3 の水溶液次いで最後に水と一緒に振盪し、続いて約20mlまで蒸発させた。フリーザー中に静置させると、生成物が白色小板状に結晶化した。さらに CH_2Cl_2 /n-ペンタンで再結晶させることによ

り精製した。収率:70~85%。融点:240℃。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): 6.65 (d, $J=7.8$ Hz, 2H, H-8,8'); 6.87 (d, $J=1.9$ Hz, 2H, H-1,1'); 7.15 (dt, $J=7.7, 1.1$ Hz, 2H, H-7,7'); 7.35 (dt, $J=7.6, 1.2$ Hz, 2H, H-6,6'); 7.55 (dd, $J=8.2, 1.9$ Hz, 2H, H-3,3'); 7.75 (d, $J=7.9$ Hz, 2H, H-5,5'); 7.90 (d, $J=7.7$, 2H, H-4,4').

実施例2 4,4'-スチルベンニボロン酸の合成

20.0 g の4,4'-ジブロモスチルベン (59.2mmol) から製造したグリニヤール試薬を、THF中、アルゴン下、16.0 g のトリメチル硼酸塩 (154mmol) のTHF中溶液に -78°C で滴下添加した。反応混合物を攪拌しながら一晩で室温にまで放置し、次いで約水100 g 及び H_2SO_4 5ml上に注いだ。混合物を CHCl_3 と共に数回振盪し、混合した有機層を Na_2SO_4 で乾燥させ、蒸発させた。粗な生成物をエタノール/ H_2O から再結晶させ得る。収率: 60~70%。

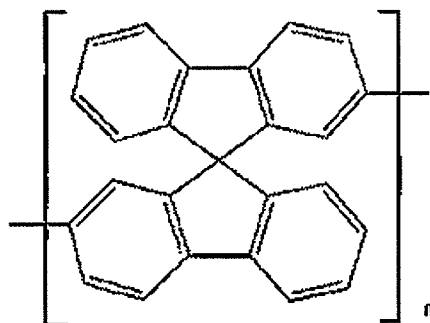
融点は、含水のため非常に広範囲にわたった。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , ppm): 7.12 (s, 2H, H-ビニル); 7.38 (d, 4H, H-フェニル); 8.03 (d, 4H, H-フェニル)。

4,4'-トラネニボロン酸及び4,4'-ビフェニルニボロン酸も、上記方法と同様の方法によって製造し得る。後者の化合物は、Lancaster Synthesis GmbH, Muhlheim, Germanyより市販されている。

B 重合

実施例3 ポリ-2,2'-(9,9'-スピロビフルオレン) イレン(ポリマー1)を得るためのヤマモト法を使用する $\text{Ni}(0)$ による2,2'-ジブロモ-9,9'-スピロビフルオレンの重合

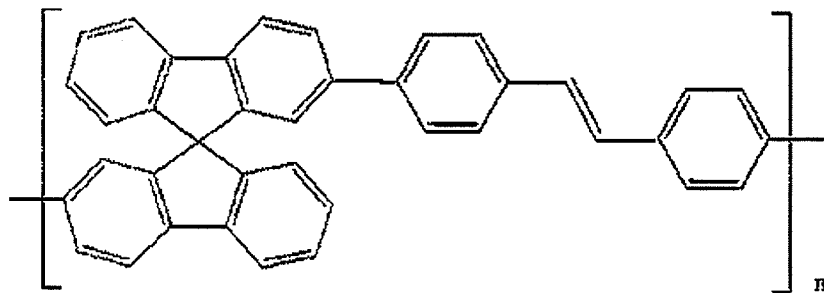


アルゴン下、1.50 gの2,2'-ジブromo-9,9'-スピロビフルオレンの300ml乾燥THF中溶液を製造し、60℃に加熱した。温溶液を保護気体下、同様に保護気体下で還流している825mgのNi(cod)₂、470mgの2,2'-ビピリジル及び0.4mlの1,5-シクロオクタジエン(COD)の50mlの乾燥THF中混合物に直ちに添加した。すぐに重合が開始し、深青混合物が黄色くなった。さらにこれを6時間還流し、次いで室温に冷却した。反応溶液を50mlまで蒸発させた。黄色いポリマーを吸引濾過し、THF、希塩酸及び水で洗浄した。

溶解性ポリマー画分を200mlの1-クロロナフタレンで抽出することにより得、エチレンジアミン四酢酸(アンモニウムでpH 7~8に調節した水溶液×3、pH 3×1)続いて、希塩酸及び水で振盪することにより精製した。乾燥した1-クロロナフタレン溶液を減圧下で50mlまで蒸発させ、ポリマーを250mlのメタノール中に滴下添加することにより沈澱させた。得られたポリマーは、実質的に無色であった(約0.5g)。

¹H-NMR(C₆D₆Cl₄, 363 K, ppm): 6.60-6.90(4H, H-1,1',8,8'); 7.00-7.10 (2H, H-7,7'); 7.20-7.50 (4H, H-3,3',6,6'); 7.60-7.90(4H, H-4,4', 5,5').

実施例4 ポリ[2,2'-(9,9'-スピロビフルオレニレン)-4,4'-スチルベン] (ポリマー2)を得るための2,2'-ジブromo-9,9'-スピロビフルオレンと4,4'-スチルベンニボロン酸との重合



948mg(2mmol)の2,2'-ジブromo-9,9'-スピロビフルオレン及び536mg(2mmol)の4,4'-スチルベンニボロン酸を100ml THF及び40mlのエタノールの混合物に添加した。20mlの炭酸カリウム1モル水溶液をそれに添加した。混合物を窒素下で還流させ、5ml THFに溶解させた50mgのテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラ

ジウム(0)を添加した。24時間還流後、混合物を室温に冷却した。形成した淡黄色ポリマーを吸引濾過し、2時間希塩酸と沸騰させ、再び吸引濾過させ、酸を含まなくなるまで水洗した。熱1,1,2,2-テトラクロロエタンで抽出すると溶解性ポリマー画分が得られた(約0.4~0.6g)。

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 363 K, ppm): 6.70-6.95 (4H, H-1,1',8,8'); 7.10-7.25 (2H, H-7,7'); 7.25-7.50 (14H, H-フェニル, H-ビニル, H-3,3',6,6'); 7.60-8.00 (4H, H-4,4',5,5')。

実施例5 ポリ-2,2'-(9,9'-スピロビフルオレン)イレン (ポリマー1) のフォトルミネセンス測定

ポリ-2,2'-(9,9'-スピロビフルオレン)イレンのクロロベンゼン (2mg/ml) 中溶液を、1000rpmでスピンコーティングすることにより水晶支持体上に適用した。波長366nmを有する光で励起させると、ポリマーフィルムは青い蛍光を示した ($\lambda_{em}=415\text{nm}$)。ポリマー1の希薄溶液 ($<10^{-5}\text{mol/l}$ クロロベンゼン) の蛍光スペクトルとの比較は、希薄溶液中のスペクトル特性を保持するフィルムに対して10nmの深色シフトを示す。

実施例6 ポリ [2,2'-(9,9'-スピロビフルオレニレン)-4,4'-スチルベン] (ポリマー

2) のフォトルミネセンス測定

ポリ [2,2'-(9,9'-スピロビフルオレニレン)-4,4'-スチルベン] のテトラクロロエタン (3mg/ml) 溶液を、100rpmでスピンコーティングすることにより水晶支持体上に適用した。波長366nmを有する光で励起させると、ポリマーフィルムは青い蛍光を示した ($\lambda_{em}=445\text{nm}$)。ポリマー2の希薄溶液 ($<10^{-5}\text{mol/l}$ テトラクロロエタン) の蛍光スペクトルとの比較は、希薄溶液中のスペクトル特性を保持するフィルムに対して5nmの深色シフトを示す。

実施例7 エレクトロルミネセンスデバイス

測定すべきポリマーのクロロベンゼンまたはテトラクロロエタン溶液 (濃度: 3mg/ml) を、ITO (酸化インジウム錫) でコートしたガラス支持体 (構築化、2mm

幅ストリップ)に、窒素下で1000rpmでスピンコーティングすることにより適用した。ガラス支持体を保護気体環境を保持しながらロックを介して高真空蒸気沈着ユニット中に移動させた。 2×10^{-5} mbarで、Caストリップ(または好適な操作機能を有する他の金属若しくは合金)(2 mm幅、230 nm厚さ)をマスクを使用してITOストリップに対し直角にポリマー層上に蒸着させた。得られたデバイス、即ちITO/ポリマー/金属を、試験片ホルダーに設置し、電極を電源にスプリングコネクタを介して接続し、ITOストリップを正とし、Caストリップを負にした。十分に高い電圧を適用すると、好適なマトリックス素子からエレクトロルミネセンスが観測された。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

For International Application No. PCT/EP 97/09551	
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C08B61/00 C09K11/06	
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC	
B. FIELD(S) SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C08B C09K	
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched	
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)	
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No.
P, X	EP 0 707 820 A (HUECHST AG) 17 April 1996 see claims 1-10 ----- 1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.	
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "F" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another variant of other special reason (as specified) "G" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principles or theory underlying the invention "X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family	
Date of the actual completion of the international search	Date of making of the international search report
13 May 1997	26. 05. 97
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 5010, Patentstr. 2 NL - 2280 EV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-3046, Tx 31 451 490 nl Fax (+31-70) 340-3916	Authorized officer Stienon, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 97/00551

Patent documents cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0707020 A	17-04-96	DE 4436773 A	18-04-96
		CN 1129714 A	28-08-96
		JP 8188641 A	23-07-96
		US 5621151 A	15-04-97

フロントページの続き

(51)Int.Cl.
// C 0 8 L 65/00

識別記号

F i
C 0 8 L 65/00

キーワード(参考)